



TITLE:

少数キャリア系の伝導と磁性(強相
関伝導系の物理 若手夏の学校,講義
ノート)

AUTHOR(S):

芳賀, 芳範

CITATION:

芳賀, 芳範. 少数キャリア系の伝導と磁性(強相関伝導系の物理 若手夏の学校,講義ノート). 物性研究 1996, 65(4): 506-515

ISSUE DATE:

1996-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95645>

RIGHT:

少数キャリア系の伝導と磁性

日本原子力研究所 先端基礎研究センター 芳賀芳範

1 はじめに

固体を、その電氣的性質で分類すると、金属と絶縁体とに分けられる。金属においては電気伝導を担う電子が存在する。これらの電子間にはクーロン相互作用をはじめとする相互作用が存在するが、第一近似では、背景にある結晶ポテンシャルの中を運動していると考えてよく、これはバンド理論とよばれる。この立場からは、金属と絶縁体は、バンドギャップの有無によって分類される。これを模式的に図1に示す。 k は電子の波数ベクトル、 E はエネルギーである。(a)、(b)はそれぞれ金属、絶縁体である。(c)では絶縁体において Δ だけはなれていた2つのバンドがわずかにオーバーラップすることによって伝導電子が存在しており、半金属とよばれる。

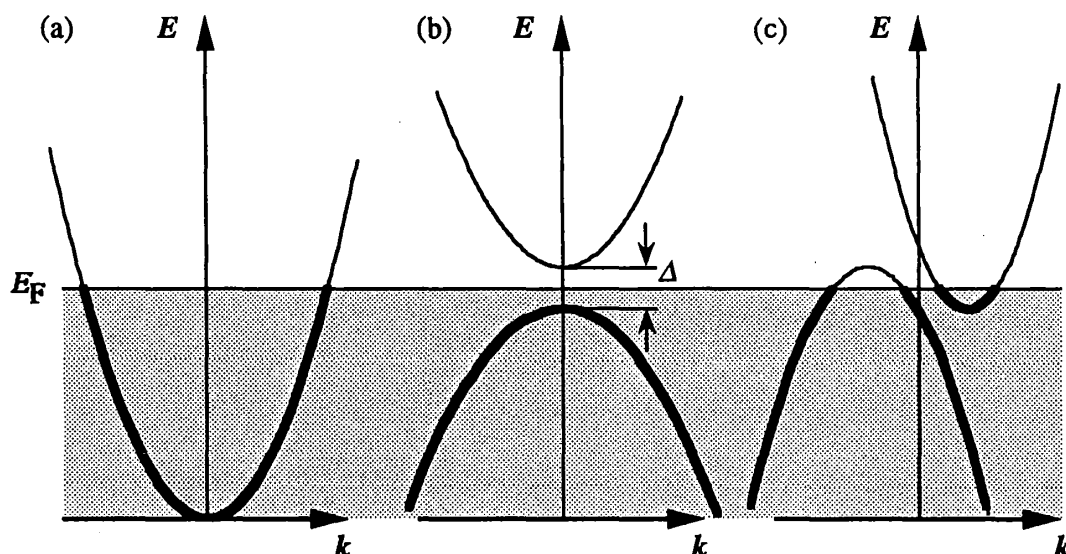


図1 (a)金属、(b)絶縁体、(c)半金属のバンド構造の模式図。

絶対零度において、電子は太線で示される状態を占有する。絶縁体(b)では、電子を励起するには Δ だけのエネルギーが必要であるが、金属(a)及び半金属(c)では電子は容易に上の状態に移ることができる。ただし、両者では電子数に大きな違いがあり、典型的な半金属ではキャリア数は金属の100分の1から1000分の1である。自由電子模型で考えると、電子密度の減少はFermiエネルギーの減少、すなわち電子の運動エネルギーの減少をもたらし、相対的にクーロン相互作用などが重要になる。本稿では、典型物質としてCe monopnictide (CeX ; $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)を取り上げ、その特徴的な振舞いについて述べる。次節以降の構成は以下の通りである。2では、参照物質であるLaXの性質を紹介し、3で、CeSbの特異な性質とその解釈を示す。4で、最近の試料作製技術の向上に伴って得られたCePの異常な挙動と、少数キャリア系であることに由来する試料依存性の問題に触れ、最後に5で、これらの現象が現在どの程度理解されているかを述べる。

2 La monopnictideの電子構造

希土類monopnictide (RX)は全てNaCl型の結晶構造をとる。CeN以外では希土類は3価、pnictogenは-3価である[1]。LaSbのバンド計算結果を図2に示す[2]。伝導帯、価電子帯はそれぞれR(5d)、X(np)から構成され (n はN、P、As、Sb、Biについてそれぞれ2, 3, 4, 5)、両者がわずかにオーバーラップして半金属となっている。

これから得られたFermi面を図3に示す。 Γ 点に位置する2種類のホール面と、X点に位置する回転楕円体の電子面が存在し、dHvA効果[3]の実験結果が再現されている。各々の有効質量は0.1から0.4 m_0 である (m_0 は自由電子の質量)。キャリア数は電子、ホール共にLa一個あたり0.014個であり、compensated metalとなっている。

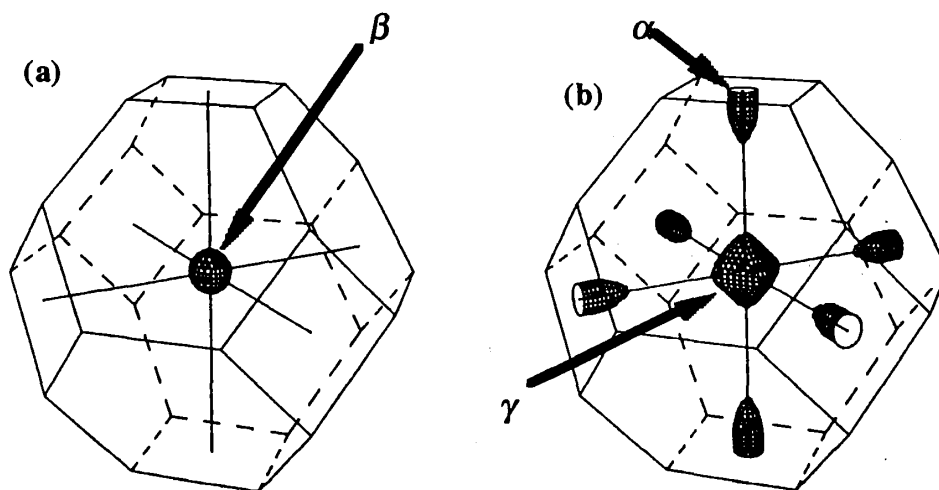


図2. バンド計算によるLaSbのフェルミ面。 α は電子面、 β 、 γ はホール面である。

このバンド構造はRあるいはXを変化させても基本的には変わらないことが一連のdHvA効果の研究によって明らかにされている[4]。しかし、CeXでは、ホール面のひとつ (γ) と4f電子の混成が強いために、磁気秩序状態におけるFermi面はかなり異なる[5]。

3 CeSbの異常磁性とp f混成効果

Ce³⁺はXe殻に4f電子を1個付け加えた電子配置を有する。スピン軌道相互作用により $J=5/2$ 6重項が基底状態となる。励起状態 $J=7/2$ は2300 K上方にあり室温では無視してよい。さらに立方対称の結晶電場 (CEF) により縮退が解ける。このときの波動関数は次のように表される。

$$\Gamma_7: \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$\Gamma_8: \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

磁性イオンの周囲のイオンを点電荷で近似する点電荷モデルによると、Ceモノプニクタイトの場合には Γ_7 2重項が基底状態となる。これは結晶中での波動関数のひろがり方を考えることによって理解できる。つまり、 Γ_7 は陰イオンを避ける方向で電子の濃度が高い。逆に Γ_8 では陰イオンに向かって波動関数がのびているので静電エネルギーで損をしている。

しかし、現実の物質では陰イオンの電荷分布が有限の広がりを持っているばかりでなく、それらと磁性イオンとの相互作用、磁性イオン間の相互作用、さらに金属の場合は伝導電子との相互作用を考慮する必要がある。Ceモノプニクタイトの異常の一つは、 Δ が他のRXから外挿される値と比較して極端に小さいことである。表1に示すように、pnictogenが重くなるに従って結晶場分裂の大きさが減少する。また磁気秩序状態の磁気モーメントの大きさは、CePとCeAsでは Γ_7 から期待される大きさと同程度であるのに対し、CeSbとCeBiでは磁化はほぼ飽和しており、結晶場はほとんど打ち消されている。

表1. CeXの磁性と伝導。上から順に、格子定数、ネール温度、結晶場分裂の大きさ、磁気秩序状態における磁気モーメントの大きさ、室温における電気抵抗を示す。

	CeP	CeAs	CeSb	CeBi
$a(\text{\AA})$	5.945	6.082	6.412	6.500
T_N	10.5	7.8	17	25.2
$\Delta(\text{K})$	170	159	37	8
$\mu_s(\mu_B)$	0.8	0.85	2.06	2.10
$\rho_{\text{R.T.}}$	450	500	140	140

CeSbの磁化過程には磁場と共に何段階かのステップが現れ、 $H = 5 \text{ T}$ 以上では自由イオンの飽和磁化に達する[6]。磁気構造は温度、磁場によって複雑に変化し、図3に示すように多数の相が現れる[7]。低磁場、低温の相（AF）は次のようなものである。磁気

構造は層状であり、 $\{001\}$ 面内の磁気モーメントは全て $[001]$ (\uparrow) あるいは $[001]$ (\downarrow) 方向を向き (Ising的)、2つずつ積み重なっている ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$)。これらがいろいろな組合せで積み重なり、さらに常磁性面 (O) が加わった構造である。この磁気相図は ANNNIモデルによる現象論的な説明が試みられている[8]。問題は結晶場が異常に小さいにもかかわらず、大きな異方性を示すことである。

これを解決するために導入された pf 混成モデル[9]によると、 $4f\Gamma_8$ と $5p\Gamma_8$ の混成によって $4f\Gamma_8$ が安定化される。同時にホールバンド $5p\Gamma_8$ をもち上げる効果も引き起こし、 Δ が減少し、ホール数が増大する。この効果を取り入れたバンド計算も行われ、磁気モーメントの方向に引き伸ばされたフェルミ面が得られている。実験的には、 pf 混成から予想されるフェルミ面のうち最も特徴的な β_4 とよばれるホール面は長い間見つかっていなかったが、Settai及びAokiによって独立に β_4 の存在が示された[10]。

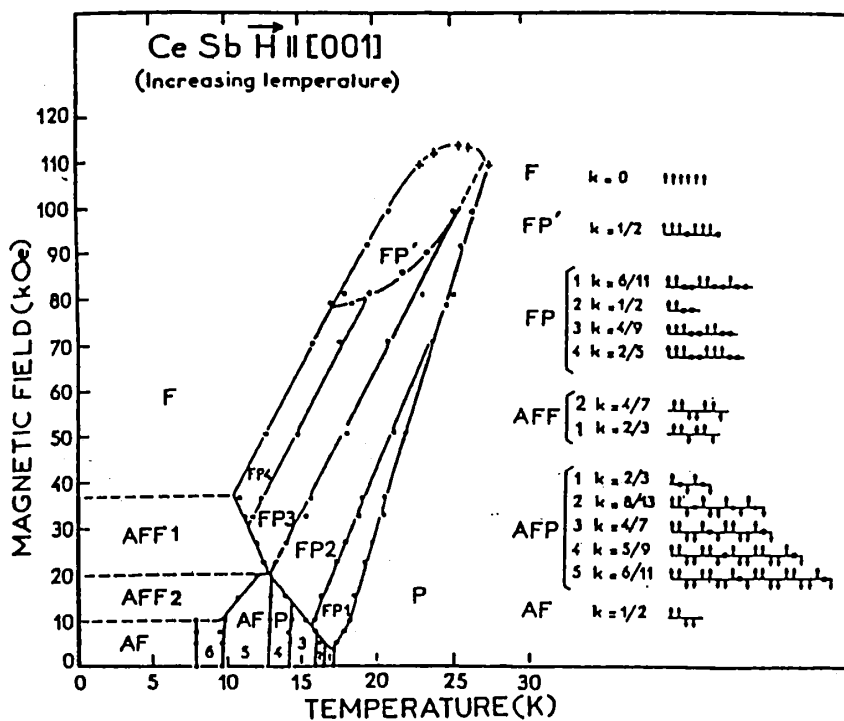


図3. CeSbの磁気相図[7]。

4. CePの磁性

バンド計算によると、LaXのキャリア数はXが軽くなるに従って減少する。このことから、CePやCeAsではCeSbよりもキャリア数が少ないことが予想される。CePにおいては、このことが直接、磁気秩序に影響を与えている。

CePの磁化過程を図4に示す[11]。試料によって著しく異なった振舞いをする。pnictogenの蒸気圧が高いために試料作製過程においてストイキオメトリーからのずれが生じたと考えられる。また、キャリア濃度が低いために、欠陥や不純物によって、キャリア濃度が大きく変化する。#2と#3ではdHvA効果が観測されており、これらの挙動が本質的である。

#3の磁化は0.5T付近から立上がり、約2Tで傾きが変わる。4.5T付近で不連続なとびがあって、大きな勾配で10Tまで単調に増加する。磁場を下げていくと、ヒステリシスを伴いながら磁化が減少し、磁場ゼロでは約 $0.2\mu_B$ の残留磁化がある。

試料#2の振舞いもほぼ同様である。#2の磁化はより低い磁場で立ち上がり、1Tで飽和し、磁化の大きさは#2の方が大きい。4.5 T付近で磁気転移がある点は共通しているが、より高磁場側での傾きは#2の方が大きい。さらに、磁場ゼロでの残留磁化 $0.25\mu_B$ も、#3より大きい。#2で注目すべき点は磁場上昇時と下降時の転移磁場の違いである。下降時の転移磁場の方が大きく、通常とは逆のヒステリシスである。

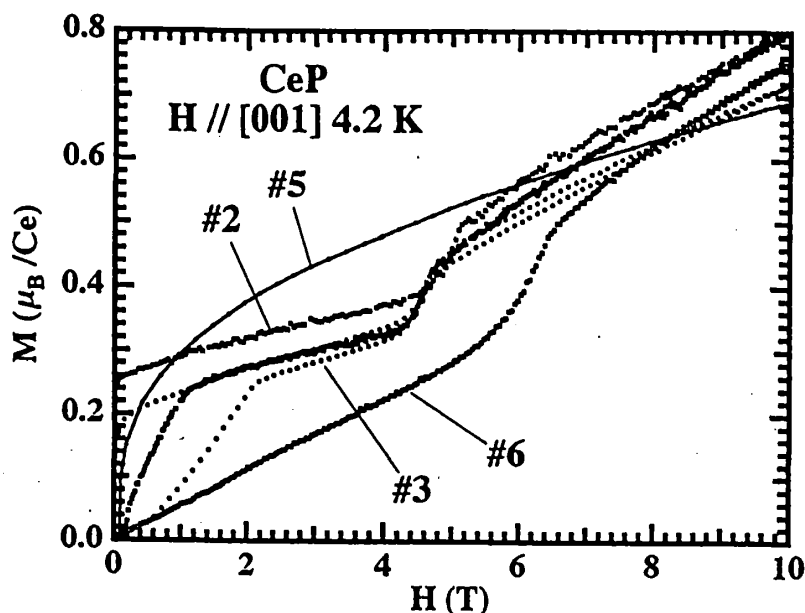


図4. CePの4.2 Kにおける磁化過程[11]。

強磁場中の磁化の結果が図5である[12]。12Tで傾きが変わった後、直線的に増加するとともにいくつかの階段状の転移が観測されている（矢印）。これらの転移磁場の間隔は磁場と共に広くなり、また転移に伴う磁化の増加も大きくなる。最後のとびは $0.4\mu\text{B}$ と大きく、磁化はほぼ自由イオンの値 $2.14\mu\text{B}$ に達する。転移磁場の逆数の間隔 $\Delta(1/H)$ は一定であり、しかもdHvA効果で観測された値に近い（図6）。このことは、Landauレベルがフェルミ面を横切るときに磁気転移が誘起されることを示している。キャリア数が少ないために、強磁場中ではFermi面の下に残されたLandau準位の数は非常に少なく、58Tでは残されたLandau準位はわずか4つである。

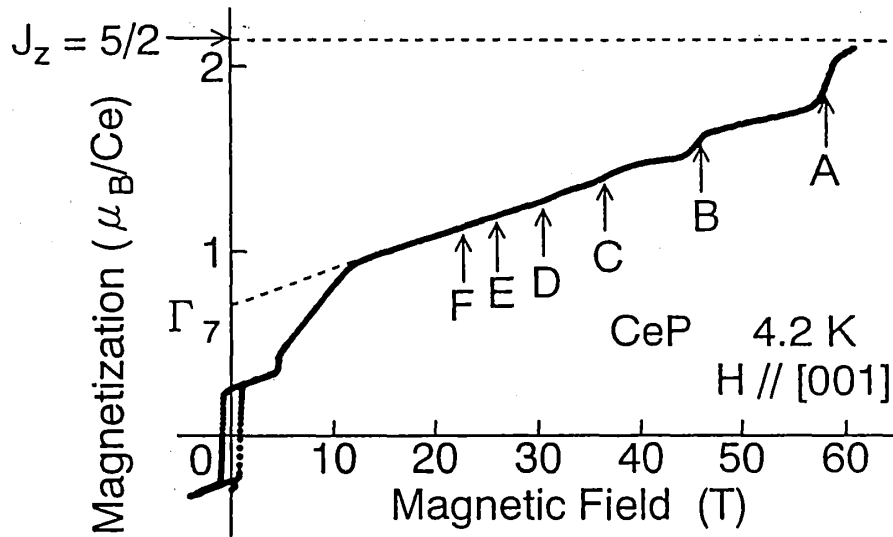


図5. CePの強磁場磁化過程[12]。

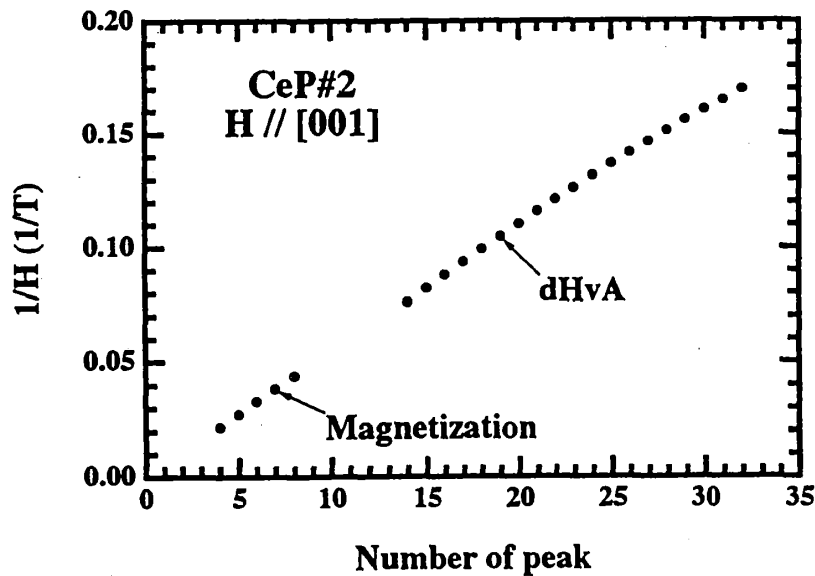


図6. 横軸に、一連の磁化の転移、あるいはdHvA振動のピークの番号を、縦軸に、転移磁場、及びピーク磁場の逆数をプロットした。この直線の傾きがdHvA振動数に対応する。高磁場側の磁気転移の「振動数」が、dHvA振動数に一致している。

磁気構造は中性子回折によって調べられた。代表的な回折パターンと、それを解析して得られた磁気構造を図7に示す[13]。 $H=0$ ではtype-I反強磁性と呼ばれる磁気構造で、 $\{001\}$ 面内の磁気モーメントは強磁性的に整列し、 $[001]$ 方向、または $[00\bar{1}]$ 方向を向き、これらが交互に積み重なっている。磁気モーメントの大きさは約 $0.8\mu_B$ で Γ_7 から期待される $0.71\mu_B$ と同程度である。磁場中では反強磁性構造に対応する $\ell=1$ のピークが二つに分裂する。これはanti-phase domainと呼ばれる構造で、 z 方向への反強磁性的な積み重なりが周期的に変調を受けていることを示す。ピーク位置から、Ce面11枚を1周期とする構造であることがわかる。ただし、ゼロ磁場でみられた Γ_7 モーメントを配列させただけではピーク強度は説明できず、より大きな(約 $2\mu_B$)磁気モーメントの存在を仮定する必要がある。このように仮定して、いくつかの構造が推定されるが、現在、もっとも有力な構造は以下のものであり、磁化など、他の実験との一致もよい。

Phase-I ($1 < H < 5T$)では、反強磁性秩序を形成している11枚のCe面のうち2枚が、約 $2\mu_B$ の磁気モーメントで置換される。この大きなモーメントは2枚ずつ強磁性的に結合し、それを挟む Γ_7 面とは反強磁性的に結合している。さらに磁場を上げると(Phase-II; $5 < H < 12$)、 Γ_7 モーメントがスピントリップする。

この構造はCeSbの磁気構造に類似している。CePの場合は強磁性面の割合は2/10あるいは2/11であるが、CeSbではこの比率の異なった相が多数存在する。強磁性面を構成する磁気モーメントの大きさは約 $2\mu_B$ であること、それに挟まれた常磁性面では Γ_7 が基底状態であることも共通点である。相違点は、CeSbでは強磁性面のモーメントは常に $2\mu_B$ であるのに対し、CePの場合は Γ_7 の秩序が実現していることである。これは Δ_{CF} の大きさの違いによると考えられる。すなわち、CeSbでは常磁性領域での Δ_{CF} がCePの5分の1程度であり、 Γ_7 がより安定であるためと考えられる。

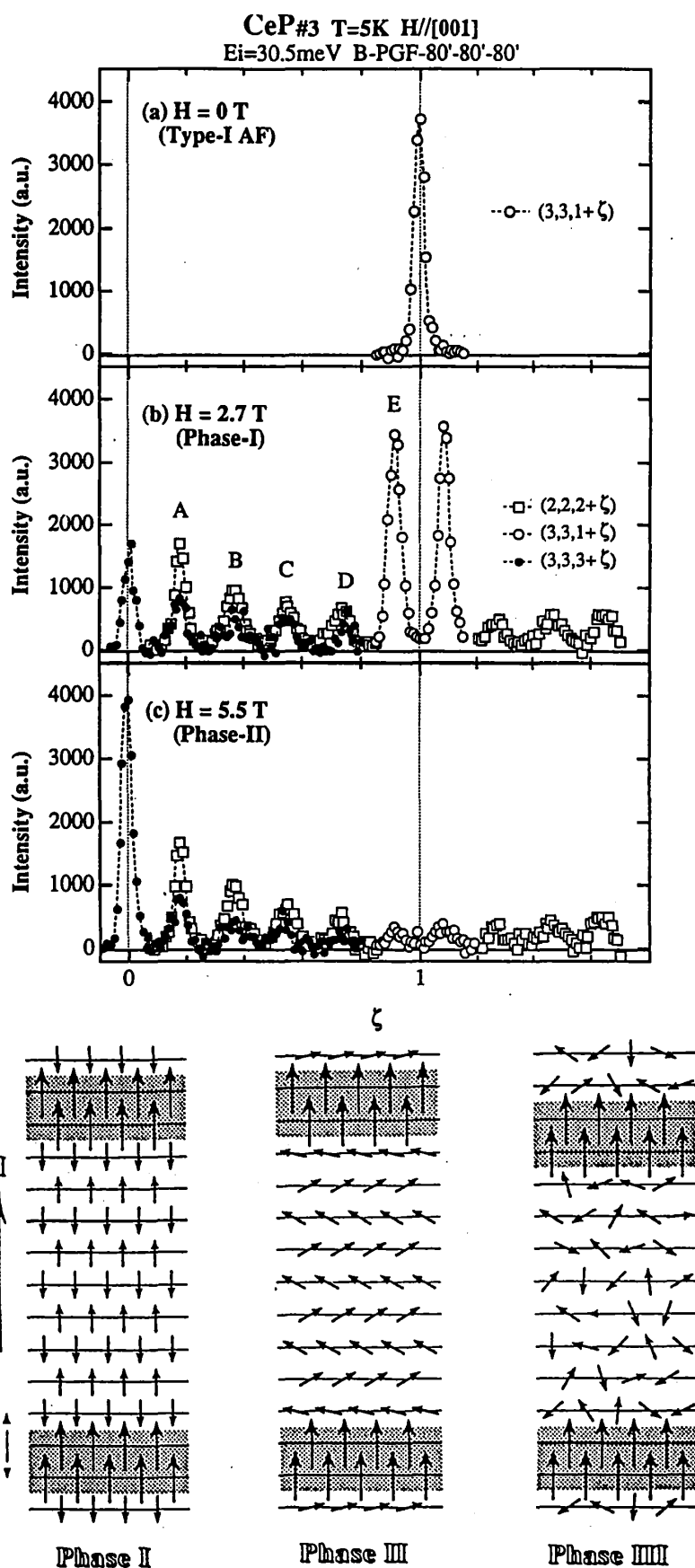


図7. CeP#3の中性子回折実験。上図は典型的な回折パターンを示し、下図は予想される磁気構造である。

5 異常物性の解釈とまとめ

少数キャリア系の磁性と伝導について、Ce monopnictide を例に紹介した。これらの物質はNaCl型という単純な結晶構造を持つ典型物質であり、強い磁気異方性と、結晶場分裂の減少で特徴づけられる。特にCePでは少数キャリアであることが直接、磁性に影響を与えることが見いだされている。さらにここでは触れなかったが、大きな圧力効果及び、磁場と圧力が同様の効果を与える点も、この系の特色のひとつである。

これらの現象は、pf混成効果で、かなり統一的に説明されている。つまり、スピン軌道相互作用によって分裂したpバンド ($j=3/2$) と結晶場励起状態である $4f_7$ との混成が重要である。この立場から、CeSbやCeBiにおける異常磁性は、p-ホール数が多いためにおこっており、それが少ないCeP、CeAsでは単純な磁性を示すにとどまると考えられていた。実際に、実験結果もそのようであった。しかし、本稿で示されたように、CePは極めて特異な性質を有し、CeSbとも類似している。このことは、試料育成技術の向上にともなって本質的な振舞いが次第に明らかになったことを示すが、他方、少数キャリア系の物性が、極めて不純物の影響を受けやすいという深刻な問題を明らかにすることにもなった。半金属では、バンドのわずかなオーバーラップによってキャリアが生じているために、外場や不純物によるバンド構造の変化がキャリア数を大きく変化させ、しかもCeXの場合には本質的に磁性との相関が強いために、磁気構造にまで影響を及ぼしたのだと考えられる。

pf混成効果が重要であることはいろいろな実験結果から示されているが、解決すべき問題はまだ残されている。LaXのバンド計算によるとキャリア数はpnictogenが軽くなるにしたがって単調に減少する。従って、pf混成の立場から、CeP、CeAsでは異常が小さいと予想された。ここでは触れなかったがCeAsは低磁場、低圧では反強磁性秩序しか示さない。実験結果を見るかぎりではCePの方がよりCeSbに近い。筆者らの最近の研究によると、LaPのキャリア数はLaAsのそれよりも大きく、バンド計算の結果と逆転しており、これがCePの異常のひとつの原因になっていると考えられる。ただし、キャリア数を計算で厳密に決めるのは簡単な問題ではなく、今後の課題のひとつと考えられる。

バンド構造が直接に磁性に影響を与えた例といえる。現在ではさらに発展し、磁気ポーラロン形成[14]によるものとして、また、最近では、近藤格子として理解しようとする試みが始まっている[15]。

参考文献

- [1] F. Hulliger : Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland Publishing Company, 1979: Chap. 33
- [2] A. Hasegawa : J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985)677.
- [3] H. Kitazawa, T. Suzuki, M. Sera, I. Oguro, A. Yanase, A. Hasegawa and T. Kasuya:
J. Magn. Magn. Mater. 31-34(1983)421
R. Settai, T. Goto, S. Sakatsume, Y.S. Kwon, T. Suzuki and T. Kasuya:
Physica B 176-178(1993)176.
- [4] R. Settai, T. Goto, H. Matsui, S. Nakamura, Y.S. Kwon, T. Suzuki, Y. Kaneta and O. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 3026.
- [5] T. Kasuya, O. Sakai, J. Tanaka, H. Kitazawa and T. Suzuki:
J. Magn. Magn. Mater. 63&64 (1987) 9.
O. Sakai, Y. Kaneta and T. Kasuya: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 26-3 (1987) 477.
- [6] G. Busch and O. Vogt: Phys. Letters 25A (1967) 449.
- [7] J. Rossat-Mignod, J.M. Effantin, P. Burlet, T. Chattopadhyay, L.P. Regnault, H. Bartholin, C. Vettier, O. Vogt, D. Ravot and J.C. Achart:
J. Magn. Magn. Mater. 52 (1985) 111.
- [8] T. Kasuya, Y.S. Kwon, T. Suzuki, K. Nakanishi, F. Ishiyama and K. Takegahara:
J. Magn. Magn. Mater. 90&91 (1990) 389.
K. Nakanishi: J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 1296.
- [9] H. Takahashi and T. Kasuya:
J. Phys. C: Sol. St. Phys. 18 (1985) 2697, 2709, 2721, 2731, 2745, 2755.
- [10] R. Settai, T. Goto, S. Sakatsume, Y.S. Kwon, T. Suzuki and T. Kasuya:
Phys B 176-178 (1993) 176.
H. Aoki, G.W. Crabtree, W. Joss and F. Hulliger:
J. Magn. Magn. Mater. 97 (1991) 169.
- [11] 芳賀芳範 博士学位論文 東北大学 (1995)
- [12] T. Inoue, T. Kuroda, K. Sugiyama, Y. Haga, T. Suzuki and M. Date:
J. Phys. Soc. Jpn.
- [13] M. Kohgi, T. Osakabe, K. Kakurai, T. Suzuki, Y. Haga and T. Kasuya:
Phys. Rev. B 49 (1994) 7068.
- [14] T. Kasuya, T. Suzuki and Y. Haga: J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 2549.